

3/7/2

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

008245913

WPI Acc No: 1990-132914/199018

Ultrafine powder prodn. - by soln. freeze drying to obtain  
nano-crystalline or amorphous particles

Patent Assignee: NMI NATURWISSENSCHA (NMIN-N)

Inventor: SCHUMACHER M

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 3835728	A	19900426	DE 3835728	A	19881020	199018 B

Priority Applications (No Type Date): DE 3835728 A 19881020

Abstract (Basic): DE 3835728 A

Prodn. of 1-1000 nm. particle size powders and moulded articles involves (a) atomising a soln. contg. the powder constituents in a cold reactor to freeze the droplets at 100-100000 K/sec.; (b) freeze drying obtd. granulate in vacuum, the previously dissolved atomically or molecularly homogeneously distributed constituents remaining as powder in nano- to microcrystalline or x-ray amorphous form; and (c) further processing the powder by calcination, redn., compaction and/or sintering to obtain a moulded article. Also claimed is powder produced by the process and used for prodn. of high temp. materials.

USE/ADVANTAGE - Claimed uses of the powder are for coatings, formable ceramic semi-finished prods., filters and sensors. The process is efficient and can be used industrially. (3pp Dwg.No.0/0)

Derwent Class: J02; P53

International Patent Class (Additional): B01D-009/02; B01D-039/00;  
B01J-002/04; B01J-019/08; B22F-009/24; C04B-035/00

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 3835728 A1

⑳ Aktenzeichen: P 38 35 728.3  
㉔ Anmeldetag: 20. 10. 88  
㉕ Offenlegungstag: 26. 4. 90

⑤ Int. Cl. 5:  
B01J 2/04

B 01 D 9/02  
B 01 J 19/08  
B 01 D 39/00  
B 22 F 9/24  
C 04 B 35/00  
// C01D 3/24,  
C01F 7/20,  
C07B 61/00

DE 3835728 A1

㉑ Anmelder:

NMI Naturwissenschaftl. u. Medizinisches Institut an  
der Universität Tübingen in Reutlingen, 7410  
Reutlingen, DE

㉒ Erfinder:

Schumacher, Manfred, Dr., 7431 Plochingen, DE

⑤4 Verfahren zur Herstellung von Pulvern im Teilchengrößenbereich 1-1000 nm und Formkörpern daraus und deren Verwendung

Für die Produktion von Beschichtungspulvern, Hochtemperaturwerkstoffen oder verformbaren Keramiken und Werkstoffen mit Filter- oder Sensoreigenschaften werden reine Ausgangspulver von 1-1000 nm Feinheit hergestellt. Die extrem feinen und reinen Pulver entstehen durch Verdüsen einer Lösung, die die notwendigen Bestandteile enthält, in einen gekühlten Reaktor mit anschließender Gefriertrocknung des nicht oder mit geringer Teilchengröße kristallisierten Lösungsmittels. Die Pulver werden kalziniert oder reduziert und zu Formkörpern verdichtet und gesintert.

DE 3835728 A1

## 1. Technische Zielsetzung

Die Eigenschaften von Sinterwerkstoffen sind abhängig von der Korngröße, von der Verteilung einzelner Gefügebestandteile, von der Homogenität der Verteilung und von der Größe und Verteilung der Gefügefehler. Von entscheidender Bedeutung für die Eigenschaften der Sinterkörper sind die Ausgangspulver mit ihren Korngrößenverteilungen, der Reinheit und Homogenität in der Elementverteilung. Sie werden zu immer größerer Feinkörnigkeit gezüchtet, um Festigkeit und Zähigkeit zu steigern.

Zudem ergeben sich für verdichtete nanokristalline Materialien neue interessante Eigenschaften, wie Formbarkeit von Keramiken bei niedrigen Temperaturen etc. Die Herstellkosten für diese nanokristallinen Pulver sind heute bedingt durch den dazu verwendeten Verdampfungsprozeß relativ hoch.

Ziel des vorliegenden Verfahrens ist die wirtschaftliche Herstellung von nanokristallinen Pulvern, um auch ihre industrielle Verwendung zu ermöglichen.

## 2. Stand der Technik

Nanokristalline Pulver werden bislang durch lange Mahlprozeduren, durch Ausfällprozesse oder Verdampfungsprozesse (1) hergestellt, wobei nur beim Verdampfen und Niederschlagen an kalten Wänden mittlere Teilchengrößen von unter 100 nm erreicht werden. Die produzierten Mengen sind gering. Die weiteren Verfahrensschritte bis zu einem festen Produkt bestehen im mechanischen Aufsammlen der Pulver in eine Form, Verpressen und Sintern. Diese mehrstufigen Prozesse sind unwirtschaftlich, die Pulver teuer.

## 3. Erfindungsgemäße Problemlösung

Zur Überwindung der Nachteile der oben beschriebenen Prozesse wird ein Verfahren verwendet, das die wirtschaftliche Herstellung von Pulvern im Teilchengrößenbereich 1–1000 nm zuläßt. Ausgehend von Lösungen der gewünschten Feststoffbestandteile, ergibt sich nach Sprühverdüsung in ein kaltes Medium ein amorphes, feinkörniges Granulat. Das amorphe, feinkörnige Granulat wird in einer Preßmatrize einer Gefriertrocknung unterzogen und es bleibt ein Pulver mit homogen verteilten Elementen der Feststoffe übrig, das röntgenamorph bzw. nanokristallin ist. Das Pulver wird verpreßt und unter oxidierender oder reduzierender Atmosphäre gesintert.

## Beispiel 1

1 g NaCl wird in 10 ml H<sub>2</sub>O gelöst. Ein Tropfen der Lösung wird auf den in N<sub>2</sub>-flüssig gekühlten Objekträger eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM) schockgefroren. Die Probe wird in das TEM eingeschleust und auf der N<sub>2</sub>-flüssig gekühlten Linsenfassung weiter gekühlt und gleichzeitig im Vakuum des TEM getrocknet. Nach diesem Vorgang wird das Pulver direkt analysiert. Die Beugungsringe und Abbildungen der Kristallite erlauben eine Bestimmung der mittleren Teilchendurchmesser zu ca. 50 nm.

Eine Lösung von Wolframsalz in Wasser wird durch zentrifugale Zerstäubung in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Reaktor mit mehr als 10 000 K/s abgeschreckt. Das Granulat wird unter fortwährender Kühlung im Reaktor bei 10<sup>-5</sup> mbar gefriergetrocknet. Nach der Trocknung wird das zurückgebliebene Pulver in einem Wirbelbettöfen in Wasserstoffatmosphäre nach bekanntem Verfahren reduziert. Der Prozeß liefert ein nanokristallines Wolframpulver.

## Beispiel 3

Eine Lösung von Aluminiumnitrat in Wasser wird durch zentrifugale Zerstäubung in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Reaktor mit mehr als 10 000 K/s abgeschreckt. Das Granulat wird unter fortwährender Kühlung im Reaktor bei 10<sup>-5</sup> mbar gefriergetrocknet. Nach der Trocknung wird das zurückgebliebene Pulver in Luft oxidiert. Der Prozeß liefert ein nanokristallines Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver.

## Beispiel 4

Das mit dem hier beschriebenen Verfahren hergestellte kalzinierte Keramikpulver wird in einer Preßform verdichtet. Es ergeben sich Keramikkörper mit einer Korngröße im Nanometerbereich mit einer für keramische Werkstoffe extrem hohen Duktilität, so daß diese durch Walzen oder Extrudieren in ihre endgültige Form gebracht werden können.

## Literatur

(1) Nanokristalline Strukturen — ein Weg zu neuen Materialien H. Gleiter, P. Marquardt  
Zeitschrift für Metallkunde, Bd. 75 (1984) H-4, S. 263.

Nanocrystalline Materials

An Approach to a Novel Solid Structure with Gas-like Disorder

R. Birringer, H. Gleiter, H.-P. Klein, P. Marquardt Physics Letters, Vol. 102 A, No. 8 (1984) S. 365.

J. Karch, R. Birringer, H. Gleiter

Nature, Vol. 330 (1987) 556–558.

Strategie to defeat brittleness

R.W. Cahn

Nature, Vol. 332 (1988) S. 112.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Pulvern im Teilchengrößenbereich 1–1000 nm und Formkörpern, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lösung, die die notwendigen Pulverbestandteile enthält, in einen kalten Reaktor zerstäubt oder verdüst wird, dadurch die Tröpfchen mit einer Geschwindigkeit von ca. 100–100 000 K/s einfrieren, das Granulat im anschließenden Prozeß bei tiefen Temperaturen im Vakuum gefriergetrocknet wird und die ehemals gelösten, atomar oder molekular homogen verteilten Bestandteile in nano- bzw. mikrokristalliner oder röntgenamorpher Form als Pulver zurückbleiben und in einem anschließenden Prozeß durch Kalzinieren, Reduzieren, Verdichten und/oder Sintern zu einem Formkörper weiterverarbeitet werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,

zeichnet, daß als Lösungsmittel Wasser verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß nicht wäßrige Lösungsmittel verwendet werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1—3, dadurch gekennzeichnet, daß Salze von Säuren gelöst werden, deren Anionen durch thermische Zersetzung in Gase umgewandelt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1—3, dadurch gekennzeichnet, daß metallorganische Substanzen gelöst werden, die durch thermische Zersetzung und Reduzierung in Metalle umgewandelt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1—3, dadurch gekennzeichnet, daß organische Substanzen gelöst werden.

7. Verfahren nach Anspruch 1—3, dadurch gekennzeichnet, daß Gemische verschiedener Salze, metallorganischer Substanzen oder organischer Substanzen gelöst werden.

8. Verfahren nach Anspruch 1—7, dadurch gekennzeichnet, daß die Verdüsung oder Zerstäubung mittels bekannter Verfahren durchgeführt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1—8, dadurch gekennzeichnet, daß die schnelle Abkühlung der Tröpfchen durch gekühlte Prallplatten, oder kalte Medien, wie flüssigen Stickstoff, kalten, gasförmigen Stickstoff, flüssiges Freon erfolgt.

10. Verfahren nach Anspruch 1—9, dadurch gekennzeichnet, daß die Gefriertrocknung unter angepaßter tiefer Temperatur, unter Vakuum und unter bestimmtem Gasunterdruck stattfindet.

11. Verfahren nach Anspruch 1—10, dadurch gekennzeichnet, daß die Gefriertrocknung unter Plasmastrahlung oder Ionen- bzw. Elektronenbeschuß stattfinden kann.

12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die sich ergebende Partikelgröße und Elementverteilung über die Einfriergeschwindigkeit und die Gefriertrocknungsparameter eingestellt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erzeugung der speziellen Pulver eine Nachbehandlung in oxidierender oder reduzierender Atmosphäre stattfindet.

14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung der Formkörper zur Steuerung des Prozesses Parameter wie Atmosphäre, Preßdruck und Temperaturführung variiert werden.

15. Verwendung der nach Anspruch 1—14 hergestellten Pulver, dadurch gekennzeichnet, daß sie für Beschichtungen verwendet werden.

16. Pulver, hergestellt nach Anspruch 1—14, dadurch gekennzeichnet, daß sie für die Herstellung von Hochtemperaturwerkstoffen verwendet werden.

17. Verwendung der nach Anspruch 1—14 hergestellten Pulver, dadurch gekennzeichnet, daß damit verformbare Keramikhalbzeuge hergestellt werden.

18. Verwendung der nach Anspruch 1—14 hergestellten Pulver, dadurch gekennzeichnet, daß damit Filter hergestellt werden.

19. Verwendung der nach Anspruch 1—14 hergestellten Pulver, dadurch gekennzeichnet, daß damit Sensoren hergestellt werden.

— Leerseite —